

1745



Attorney Docket No. 04917.0096
Customer Number 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Kenji UKAI et al.

Serial No.: 09/982,971

Filed: October 22, 2001

For: SOLID OXIDE FUEL CELL

)
)
) Group Art Unit: 1745
)
) Examiner:
)
)
)
)
)

#2

RECEIVED
DEC 28 2001
TC 1700

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of the filing date of Japanese Patent Application No. 2000-322670, filed October 23, 2000, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is one certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

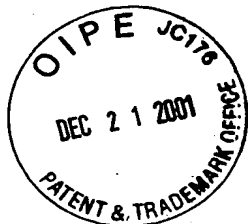
Dated: December 21, 2001

By: JW Edmondson
James W. Edmondson
Reg. No. 33,871

JWE/FPD/gah
Enclosures

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年10月23日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-322670

出 願 人
Applicant(s):

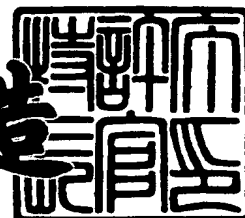
東邦瓦斯株式会社

RECEIVED
DEC 28 2001
TC 1700

2001年10月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3090573

【書類名】 特許願
 【整理番号】 TG00-010
 【提出日】 平成12年10月23日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 H01M 8/12
 C01G 25/02
 C01F 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市新宝町 5 0 7 - 2 東邦瓦斯株式会社 総
 合技術研究所内

【氏名】 鶴飼 健司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市新宝町 5 0 7 - 2 東邦瓦斯株式会社 総
 合技術研究所内

【氏名】 水谷 安伸

【特許出願人】

【識別番号】 000221834

【氏名又は名称】 東邦瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095669

【弁理士】

【氏名又は名称】 上野 登

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042000

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2000-322670

【包括委任状番号】 9401720

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン導電性を示す第 1 固体電解質の一方の面に燃料極を接合し、他方の面に空気極を接合した電解質電極接合体を備えた固体電解質型燃料電池において、

前記燃料極は、触媒と、 1000°C における酸素イオン導電率が 0.2 S/cm 以上である第 2 固体電解質とのサーメットからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】 前記第 2 固体電解質は、 $9\sim 12\text{ mol\%}$ のスカンジア (Sc_2O_3) を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 3】 前記第 2 固体電解質は、さらに、 2 mol\% 以下のイットリア (Y_2O_3) を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項 2 に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 4】 前記第 2 固体電解質は、さらに、 2 mol\% 以下のセリア (CeO_2) を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項 2 に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 5】 前記第 2 固体電解質は、前記スカンジア安定化ジルコニアと、 2 wt\% 以下のアルミナ (Al_2O_3) との複合体である請求項 2 に記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは、都市における分散形電源、コジェネレーションシステム等に用いられ、かつ、内部改質発電に適した固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来技術】

固体電解質型燃料電池（以下、これを「SOFC」という。）は、電解質として酸素イオン導電性固体電解質を用いた燃料電池である。SOFCは、電解質が固体であるので、電解質の散逸の問題がなく、長寿命が期待できる。また、作動温度が約1000℃と高いので、廃熱の利用価値が高い。さらに、出力密度が高いため、コンパクト化、高効率化も期待できる。

【0003】

図7に、SOFCの概略構成図を示す。図7において、SOFC10は、電解質12の両面に、燃料極14及び空気極16を接合して電解質電極接合体18とし、さらにその両側をセパレータ20、22で挟んだ構造を取る。電解質12には、一般に、イットリア安定化ジルコニア（以下、これを「YSZ」という。）等の酸素イオン導電性固体電解質が用いられる。また、燃料極14には、一般に、ニッケルと8mol%のイットリア（ Y_2O_3 ）を含むYSZとのサーメット（以下、これを「Ni-8YSZ」という。）が用いられ、空気極16には、ランタンストロンチウムマンガネート（ $LaSrMnO_3$ ）などの複合酸化物が用いられる。

【0004】

このようなSOFC10の燃料極14及び空気極16に、それぞれ水素及び空気を供給すると、空気極16側の酸素分圧 P_1 と、燃料極14側の酸素分圧 P_2 との間に差があるために、酸素は、空気極16においてイオンとなり、電解質12を通して燃料極14側に運ばれる。また、燃料極14に達した酸素イオンは、水素と反応して水を生成し、電子を放出する。従って、燃料極14及び空気極16に負荷22を接続すれば、電池反応の自由エネルギー変化を、直接、電気エネルギーとして取り出すことができる。

【0005】

ところで、SOFCは、作動温度が高いために、燃料極に水素を供給する代わりに、炭化水素を燃料極に直接供給し、これを電池本体で改質して水素に変える、いわゆる「内部改質」が可能である。内部改質型のSOFCは、電池内部で発生する熱を、大きな吸熱を伴う改質反応に利用できるので、熱効率が低いという利点がある。また、外部改質器が不要であるので、燃料電池システムをコンパク

ト化できるという利点がある。

【0006】

炭化水素の改質反応は、炭化水素と水蒸気とを反応させ、最終的に、水素と二酸化炭素を生成させる反応である。すなわち、改質反応を起こさせるためには、水蒸気が必要である。燃料に含まれる炭化水素中の炭素に対する水蒸気の比（以下、これを「S/C比」という。）が小さいと、未反応の炭化水素が、高温において直接分解し、カーボンが燃料極に析出する。燃料極にカーボンが析出すると、触媒が被毒され、SOFCの出力を低下させる原因となる。

【0007】

一方、内部改質型のSOFCの場合、燃料には、通常、メタンが用いられる。これは、メタンは、天然ガスの主成分であるために、燃料としての安全性、廉価性、貯蔵・供給の容易性があるためである。一般に、メタンを燃料に用いた内部改質型のSOFCにおいて、カーボンの析出を抑制し、安定した出力を得るためには、S/C比は、2～3程度が必要であると言われている（例えば、（1）田川博章著「固体酸化物燃料電池と地球環境」、（株）アグネ承風社、p65、（2）第5回燃料電池シンポジウム講演予稿集、p173-p177、（3）Abulet Abudula 他、電気化学、vol.65、No.10、p852-p858（1997）参照）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

燃料電池の開回路電圧と、実際に電流を流したときの端子電圧の差、すなわち、過電圧の大きさは、一般に、電解質の抵抗、燃料極の反応抵抗、空気極の反応抵抗等の影響を受ける。内部改質型のSOFCの場合、さらに、燃料極における改質反応が抵抗となって現れるので、改質反応に対する燃料極の触媒活性が低いと、燃料極の抵抗を増大させ、SOFCの出力密度や発電効率を低下させる原因となる。従って、内部改質型SOFCの発電性能を高めるためには、燃料極の触媒活性を高めることが重要となる。

【0009】

しかしながら、燃料極材料として従来一般に用いられているNi-8YSZは、改質反応に対する触媒活性が不十分である。そのため、内部改質型SOFCに

適したさらに高活性な燃料極材料が望まれている。

【0010】

また、安定した内部改質を行うためには、上述したように、比較的大きなS/C比を必要とする。しかしながら、水蒸気の過剰添加は、SOFCの開回路電圧を低下させる原因となる。また、水蒸気の過剰添加は、補機動力を増大させ、水蒸気発生のために余分なエネルギーを必要とするため、SOFCの効率を低下させる原因となる。一方、これを避けるために、S/C比を小さくすると、カーボンが析出し、触媒が被毒するおそれがある。

【0011】

さらに、内部改質型SOFCの燃料極としてNi-8YSZを用いた場合、その初期特性は、比較的良好である。しかしながら、Ni-8YSZは、S/C比が十分高い条件で運転しないと、内部改質運転を長時間続けた場合に経時的に触媒活性が劣化し、出力密度が低下するという問題がある。

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、燃料極の触媒活性を向上させることによって、固体電解質型燃料電池の発電性能を向上させることにある。

【0013】

また、本発明が解決しようとする他の課題は、S/C比の小さい条件下で内部改質を行った場合であっても、カーボンによる被毒が起こらず、安定して発電することが可能な固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0014】

さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、内部改質を行った場合に、燃料極の経時劣化が少なく、耐久性、信頼性に優れた固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質の一方の面に燃料極を接合し、他方の面に空気極を接合した電解質電極接合体を備えた固体電解質型燃料電池において、前記燃料極は、触媒と、1000℃にお

ける酸素イオン導電率が 0.2 S/cm 以上である第2固体電解質とのサーメットからなることを要旨とするものである。

【0016】

燃料極の一部を構成する第2固体電解質として、酸素イオン導電率の高い材料を用いると、より多くの酸素イオンが燃料極の三相界面に供給され、電池反応が促進される。そのため、 S/C 比の小さい条件下で内部改質を行う場合であっても、電池反応によって生成した水によって改質反応が自立的に進行し、燃料極へのカーボンの析出が抑制される。

【0017】

また、高い酸素イオン導電率を有する第2固体電解質を用いた燃料極は、 YSZ を用いた従来の燃料極に比して触媒活性が高く、経時劣化も少ない。そのため、これを内部改質型 SOFC の燃料極として用いれば、 SOFC の電池性能、耐久性及び信頼性が向上する。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質の一方の面に燃料極を接合し、他方の面に空気極を接合した電解質電極接合体を備えた SOFC において、燃料極として、触媒と、高酸素イオン導電率を有する第2固体電解質のサーメットを用いたことを特徴とするものである。

【0019】

ここで、燃料極の一部を構成する触媒は、燃料極における電池反応に対する高い活性を有するものが用いられる。このような触媒としては、具体的には、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)等が好適な一例として挙げられる。本発明においては、上述したいずれの触媒であっても用いることができ、特に限定されるものではない。燃料極中の触媒の含有量は、 SOFC の作動温度において三相界面が維持され、かつ、所定の電子伝導度、電解質と同等の熱膨張係数等の必要特性が得られるように、使用する触媒の種類、 SOFC の作動条件等に応じて定められる。

【0020】

燃料極の他の一部を構成する第2固体電解質は、1000℃における酸素イオン導電率が0.2 S/cm以上であるものが用いられる。燃料極の触媒活性及び耐久性をさらに向上させるためには、第2固体電解質は、1000℃における酸素イオン導電率が0.25 S/cm以上であるものが特に好ましい。

【0021】

このような条件を満たす第2固体電解質としては、ジルコニアにスカンジウム(ScO_3)を固溶させたスカンジウム安定化ジルコニア(以下、これを「ScSZ」という。)が好適な一例として上げられる。この場合、ScSZ中のスカンジウム含有量は、9~12 mol%が好ましい。スカンジウム含有量が9 mol%未満であると、燃料極の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。また、スカンジウム含有量が12 mol%を超えると、同様に燃料極の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。ScSZ中のスカンジウム含有量は、さらに好ましくは、10~11 mol%である。

【0022】

また、第2固体電解質は、スカンジウムのみを固溶したScSZであっても良いが、イットリア(Y_2O_3)又はセリア(CeO_2)がさらに微量添加されたものであっても良い。ScSZに対してさらにイットリアを添加する場合、その含有量は、2 mol%以下が好ましい。イットリア含有量が2 mol%を超えると、燃料極の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。イットリア含有量は、さらに好ましくは、0.5~1 mol%である。

【0023】

また、ScSZに対してさらにセリアを添加する場合、その含有量は、2 mol%以下が好ましい。セリア含有量が2 mol%を超えると、燃料極の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。セリア含有量は、さらに好ましくは、0.5~1 mol%である。

【0024】

また、第2固体電解質は、ScSZと、アルミナ(Al_2O_3)との複合体であっても良い。ScSZとアルミナとを複合化させる場合、アルミナ含有量は、

ScSZに対して2wt%以下が好ましい。アルミナ含有量が2wt%を超えると、燃料極の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。アルミナ含有量は、さらに好ましくは、0.5～1wt%である。

【0025】

さらに、ScSZは、イットリア又はセリアの一方を固溶しているものであっても良く、あるいは、双方を固溶しているものであっても良い。また、イットリアもしくはセリアの一方、又は、双方を固溶したScSZに対し、さらにアルミナが複合化されていても良い。

【0026】

なお、第1固体電解質は、酸素イオン導電性を示すものであれば良く、特に限定されるものではない。第1固体電解質としては、具体的には、安定化剤として8～10mol%のイットリアを添加したYSZ、安定化剤として9～12mol%のカルシア(CaO)を添加したカルシア安定化ジルコニア(CSZ)、安定化剤として9～12mol%のスカンジア(Sc_2O_3)を添加したScSZ等が好適な一例として挙げられる。特に、ScSZは、高い酸素イオン導電率を有しているので、SOFC用の第1固体電解質として好適である。

【0027】

また、SOFCは、一般に、円筒方式、平板方式及び一体積層方式に大別されるが、本発明は、いずれの方式であっても適用可能である。すなわち、第1固体電解質の形状は特に限定されるものではなく、円筒状、平板状、あるいは、ハニカム状のいずれの形状であっても良い。

【0028】

さらに、空気極には、高温の酸素雰囲気下で化学的に安定であり、かつ、高い電子導電性を有する材料が用いられる。このような材料としては、具体的には、白金などの貴金属、 LaSrMnO_3 、 LaCaMnO_3 、 LaMgMnO_3 、 LaSrCoO_3 、 LaCaCoO_3 等の複合酸化物が好適な一例として挙げられる。本発明においては、上述したいずれの材料であっても空気極として使用することができ、特に限定されるものではない。また、空気極は、上述した材料のみを含むものであっても良く、あるいは、上述した材料とYSZ等の酸素イオン

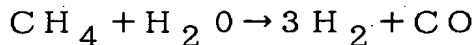
導電性固体電解質との複合体であっても良い。

【0029】

次に、本実施の形態に係る SOFC の作用について説明する。メタンの改質反応は、化 1 の式で表される水蒸気改質反応と、化 2 の式で表される水性ガス移行反応の逐次反応に分かれる。改質反応は、大きな吸熱を伴う吸熱反応であり、全体の反応式は、化 3 の式で表される。

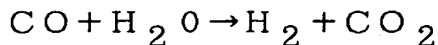
【0030】

【化 1】



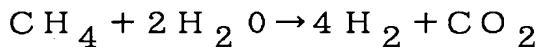
【0031】

【化 2】



【0032】

【化 3】



【0033】

図 1 に、内部改質型 SOFC の発電反応の模式図を示す。例えば、S/C 比が 1 であるメタンと水蒸気の混合ガスを SOFC 10 の燃料極 14 に供給すると、SOFC 10 内部の熱エネルギーによって、化 1 の式に示すメタンの水蒸気改質反応が起こり、一酸化炭素と水素が生成する。生成した一酸化炭素及び水素は、電解質 12 から供給される酸素イオンによって電気化学的に酸化され、それぞれ、二酸化炭素及び水蒸気となり、8 個の電子を放出する。放出された電子は、図示しない負荷を介して空気極側に供給され、酸素のイオン化に消費される。このような反応が連続的に進行することによって、SOFC 10 の発電が行われる。

【0034】

ここで、SOFC 10 の内部改質発電において、メタンの水蒸気改質反応は、燃料極 14 の反応抵抗となって現れる。メタンの水蒸気改質反応を起こさせるためには、化 1 の式から明らかなように、燃料中に水蒸気が含まれている必要がある。従って、燃料中の S/C 比が小さくなると、化 1 の反応が右へ進まなくなる

。これが、燃料極14の反応抵抗を増大させ、SOFC10の出力を低下させる原因となる。

【0035】

また、化1の式から、S/C比が少なくとも1であると、熱力学的には、メタンは、一酸化炭素と水素に分解する。しかしながら、実際のSOFCの内部改質発電においては、メタンの転化率は、熱力学的な平衡値には到達せず、未転化のメタンが残る。そのため、従来のSOFCにおいて、内部改質を安定して行うためには、S/C比を2～3程度とし、水蒸気を過剰に添加する必要があった。

【0036】

これに対し、本発明においては、燃料極14の材料として、酸素イオン導電率の高い第2固体電解質を用いているので、従来の燃料極に比して、より多くの酸素イオンが燃料極14の三相界面に供給される。その結果、電池反応が促進され、燃料極においてより多くの水が生成する。そのため、S/C比の小さい燃料を燃料極14に供給する場合であっても、電池反応で生成した水によってメタンの水蒸気改質が行われ、生成した水素によって電池反応がさらに進行する。

【0037】

すなわち、酸素イオン導電率の高い材料を燃料極14に用いることによって、メタンの水蒸気改質反応が自立的に進行し、水蒸気の供給が律速とならない。また、水蒸気改質が自立的に進行することによって、メタンの転化が進み、未転化メタンの高温直接分解に起因する燃料極14へのカーボンの析出、及び、析出したカーボンによる触媒の被毒が抑制される。そのため、本発明に係るSOFCによれば、例えば、S/C比が0.03～0.25のような水蒸気の極めて少ない条件下であっても、高い出力が安定して得られる。また、過剰の水蒸気を添加する必要がないので、補機動力も少なく、高い発電効率を得られる。

【0038】

また、従来の燃料極材料では、メタンの改質反応に対する触媒活性が不十分であり、これもまた、燃料極14の反応抵抗を増大させ、SOFC10の出力を低下させる原因となっていた。これに対し、酸素イオン導電率の高い第2固体電解質を用いた燃料極14は、従来の燃料極に比して、メタンの改質反応に対する触

媒活性が高い。そのため、これを内部改質型SOFCに適用すれば、出力密度、発電効率等、発電性能に優れたSOFCが得られる。

【0039】

さらに、Ni-8YSZからなる従来の燃料極は、S/C比が十分高い条件で運転しないと、内部改質を長時間続けた場合に、燃料極の触媒活性が経時劣化するという問題があった。これに対し、酸素イオン導電率の高い材料を燃料極に用いると、S/C比が低い条件で運転しても、メタンの改質反応に対する触媒活性の経時劣化が抑制される。そのため、これを内部改質型SOFCの燃料極に適用すれば、耐久性、信頼性に優れたSOFCが得られる。

【0040】

次に、本発明に係るSOFCの製造方法について説明する。まず、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質材料を、所定の形状に成形し、所定温度で焼結させる。なお、第1固体電解質材料の成形方法は、SOFCの形状に応じて最適な方法を用いればよい。例えば、平板状に成形するには、プレス成形法、テープ成形法等を用いると良い。また、円筒状あるいはハニカム状に成形するには、押出成形法、射出成形法等を用いると良い。また、第1固体電解質の焼結条件は、その組成に応じて最適な温度を選択する。

【0041】

次に、第1固体電解質の一方の面に、触媒及び第2固体電解質を含むスラリーを塗布して焼結させ、燃料極とする。同様に、第1固体電解質の他方の面に空気極材料を含むスラリーを塗布して焼結させ、空気極とする。さらに、得られた電解質電極接合体に、燃料ガス導入手段及び酸化剤ガス導入手段を取り付ければ、SOFCが得られる。なお、燃料極及び空気極の塗布方法としては、具体的には、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、ハケ塗り法、スプレー法、ディッピング法等が好適な一例として挙げられるが、本発明においてはいずれの方法を用いても良く、特に限定されるものではない。

【0042】

【実施例】

(実施例1)

通常のセラミックスプロセスを用いて、種々の添加物を含むScSZ焼結体を作製し、800℃及び1000℃での酸素イオン導電率を測定した。また、比較として、8YSZ焼結体を作製し、800℃及び1000℃での酸素イオン導電率を測定した。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

組 成	導電率(S/cm)	
	1000℃	800℃
(10mol%Sc ₂ O ₃ -89mol%ZrO ₂)99wt% -Al ₂ O ₃ 1wt% (11S1A)	0.290	0.101
10mol%Sc ₂ O ₃ -1mol%Y ₂ O ₃ -89mol%ZrO ₂ (10S1Y)	0.304	0.104
10mol%Sc ₂ O ₃ -1mol%CeO ₂ -89mol%ZrO ₂ (10S1C)	0.343	0.130
8mol%Y ₂ O ₃ -92mol%ZrO ₂ (8YSZ)	0.160	0.070

【0044】

8YSZ焼結体の場合、1000℃における酸素イオン導電率は0.160S/cmであり、800℃における酸素イオン導電率は0.070S/cmであった。

【0045】

これに対し、(11mol%Sc₂O₃-89mol%ZrO₂)99wt%-Al₂O₃1wt%組成を有するScSZ（以下、これを「11S1A」という。）焼結体の場合、1000℃及び800℃における酸素イオン導電率は、それぞれ、0.290S/cm及び0.101S/cmであり、8YSZ焼結体より高い酸素イオン導電率を示した。

【0046】

同様に、 $10\text{mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 89\text{mol}\% \text{ZrO}_2$ 組成を有するScSZ（以下、これを「10S1Y」という。）焼結体の場合、 1000°C 及び 800°C における酸素イオン導電率は、それぞれ、 0.304 S/cm 及び 0.104 S/cm であった。また、 $10\text{mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\text{mol}\% \text{CeO}_2 - 89\text{mol}\% \text{ZrO}_2$ 組成を有するScSZ（以下、これを「10S1Ce」という。）焼結体の場合、 1000°C 及び 800°C における酸素イオン導電率は、それぞれ、 0.343 S/cm 及び 0.130 S/cm であった。

【0047】

（実施例2）

以下の手順に従い、SOFCを作製した。まず、11S1A粉末にバインダーを加えてスラリーとし、ドクターブレード法を用いて、グリーンシートを作製した。次いで、このグリーンシートを 1600°C にて5時間焼成し、電解質板を得た。

【0048】

次に、酸化ニッケル（NiO）と10S1Yとを重量比で4：6となるように秤量し、ボールミルで24時間混合した後、乾燥させた。この燃料極材料にバインダーを添加し、電解質板の一方の面にスクリーン印刷法により塗布し、これを 1300°C で焼き付け、燃料極とした。なお、NiOは、発電試験時に水素を供給することにより、還元されてNiとなり、触媒として機能する。

【0049】

次に、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ （以下、これを「LSM」という。）と8YSZとを重量比で8：2となるように秤量し、ボールミルで24時間混合した後、乾燥させた。この空気極材料にバインダーを添加し、電解質板の他方の面にスクリーン印刷法により塗布し、 1150°C で焼き付け、空気極とした。さらに、得られた電極電解質接合体電極の両側をセパレータで挟み、SOFCを得た。

【0050】

（実施例3）

燃料極に添加するセラミックス成分として、10S1Ceを用いた以外は、実

施例 2 と同様の手順に従い、S O F C を作製した。

【 0 0 5 1 】

(比較例 1)

燃料極に添加するセラミックス成分として、8 Y S Z を用いた以外は、実施例 2 と同様の手順に従い、S O F C を作製した。

【 0 0 5 2 】

実施例 2、3 及び比較例 1 で得られた S O F C を用いて、発電試験を行った。なお、発電温度は、1 0 0 0 °C とした、また、燃料ガスは、オイルバスで加温したバブラを通して所定の湿度に加湿した。さらに、過電圧（電極抵抗）は、交流インピーダンス法を用いて測定した。

【 0 0 5 3 】

図 2 に、燃料極に水素を供給し、空気極に酸素を供給したときの電流密度と過電圧の関係を示す。燃料極として、N i - 8 Y S Z を用いた比較例 2 の S O F C は、燃料極として、N i と 1 0 S 1 Y のサーメット（以下、これを「N i - 1 0 S 1 Y」という。）を用いた実施例 2 の S O F C 及び N i と 1 0 S 1 C e のサーメット（以下、これを「N i - 1 0 S 1 C e」という。）を用いた実施例 3 の S O F C に比して、過電圧が増加した。この結果は、S c S Z を用いた燃料極の水素に対する触媒活性が、Y S Z を用いた燃料極より高いことを示している。

【 0 0 5 4 】

また、図 3 に、燃料極に S / C 比が 0 . 0 3 である加湿メタンを供給し、空気極に酸素を供給したときの電流密度と過電圧の関係を示す。燃料極として N i - 8 Y S Z を用いた比較例 1 の場合、電流密度が約 $0.5 \text{ A} / \text{cm}^2$ の時点で、過電圧は、約 - 1 0 0 m V に達した。電流密度が $0.5 \sim 3 \text{ A} / \text{cm}^2$ までの領域では、過電圧は、ほぼ一定となり、電流密度が $3 \text{ A} / \text{cm}^2$ を超えると、過電圧は、再び増加する傾向を示した。

【 0 0 5 5 】

比較例 1 の場合、低電流密度領域において過電圧が急激に増大したのは、燃料中の S / C 比が極めて小さいために、燃料極表面での反応が律速となるためと考えられる。また、高電流密度領域において過電圧が再び増加する傾向を示すのは

、燃料消費量が増大することによって、ガス成分が燃料極中を拡散していく過程が律速となり、これが電極部分の内部抵抗となって現れるためと考えられる。

【0056】

これに対し、燃料極としてNi-10S1Yを用いた実施例2のSOFCの場合、比較例1に比して、全体的に過電圧は小さく、電流密度が約 0.5 A/cm^2 の時点で、過電圧は、約 -60 mV であった。また、電流密度が $0.5 \sim 2 \text{ A/cm}^2$ までの領域では、過電圧は、ほぼ一定となり、電流密度が 2 A/cm^2 を超えると、過電圧は、減少する傾向を示した。

【0057】

実施例2の過電圧が、低・中電流密度領域において比較例1より小さいのは、酸素イオン導電率の高いNi-10S1Yを燃料極に用いることによって、メタンの水蒸気改質反応が自立的に進行し、燃料極表面での反応が律速となりにくいと考えられる。また、実施例2の過電圧が、高電流密度領域において逆に減少したのは、メタンの改質反応に対する燃料極の触媒活性が高いことと、第2固体電解質を通して供給される酸素イオンにより、次の化4の式で表されるメタンの部分酸化反応もあわせて起こるため、比較例1に比して、メタンの改質反応が促進され、電極部分の内部抵抗が減少したためと考えられる。

【0058】

【化4】



【0059】

燃料極としてNi-10S1Ceを用いた実施例3のSOFCの場合、 $1 \sim 2 \text{ A/cm}^2$ の中電流密度領域における過電圧は、比較例1とほぼ同等の値まで増加したが、低・高電流密度領域における過電圧は、実施例2とほぼ同様の傾向を示した。中電流密度領域において過電圧が増加した原因については、詳細は明らかではなく、製法上の問題と考えられるが、少なくとも低・高電流密度領域では、比較例1よりも良好な発電性能を示すことが確認された。

【0060】

また、図4に、燃料極にS/C比が0.25である加湿メタンを供給し、空気

極に酸素を供給したときの電流密度と過電圧の関係を示す。燃料極としてNi-8YSZを用いた比較例1のSOFCの場合、電流密度が増加するに伴い、過電圧は、単調に増加した。これに対し、燃料極としてNi-10S1Yを用いた実施例2のSOFCの場合、比較例1に比して、全体的に過電圧は小さくなった。また、高電流密度領域では、過電圧は、逆に減少する傾向を示した。

【0061】

以上の結果から、燃料極材料としてScSZを用いると、水素に対する触媒活性が向上することがわかった。また、燃料としてメタンを用いた場合には、水蒸気改質反応だけでなく、メタンの部分酸化反応も起こることによって、メタンの改質反応が活発になり、過電圧が減少することがわかった。

【0062】

(実施例4)

実施例2、3及び比較例1で作製したSOFCを用いて、250時間の耐久性試験を行った。なお、SOFCの作動温度は、1000℃とした。また、燃料には、S/C比が0.03である加湿メタンを用いた。さらに、電流密度は、 0.75 A/cm^2 一定とし、出力電圧の経時変化を測定した。図5に、耐久試験の結果を示す。

【0063】

Ni-8YSZを燃料極に用いた比較例1のSOFCの場合、運転初期の出力電圧は、実施例2及び3のSOFCとほぼ同等であり、良好な初期特性が得られた。しかしながら、その出力電圧は、運転時間の経過と共に減少した。図6に、比較例1のSOFCについて測定された電流密度と過電圧の経時変化を示す。図6より、比較例1のSOFCは、同一電流密度に対する過電圧が、時間の経過と共に増大していることがわかる。これは、低S/C比の条件下で長時間運転することによって、燃料極表面にカーボンが析出し、触媒がカーボンによって被毒したためと考えられる。

【0064】

これに対し、Ni-10S1Yを燃料極に用いた実施例2のSOFCの場合、出力電圧の経時変化は、僅かであった。さらに、Ni-10S1Ceを燃料極に

用いた実施例 3 の S O F C の場合、内部改質による 2 5 0 時間運転後も出力電圧の経時変化がほとんどなかった。この結果は、S c S Z を電極材料として用いることによって、S / C 比が 1. 0 以下の条件でも、燃料極の触媒がカーボンによって被毒せず、安定して発電可能であることを示している。また、内部改質発電を長時間行った場合であっても、燃料極の経時劣化がなく、燃料極の触媒活性が劣化しないことを示している。

【0 0 6 5】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は、上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

【0 0 6 6】

例えば、本発明に係る S O F C は、内部改質型 S O F C として特に好適であるが、本発明の適用範囲は、これに限定されるものではなく、純水素あるいは改質ガスを燃料に用いた S O F C に対しても同様に適用することができる。また、燃料としては、メタンだけでなく、プロパン、ブタン、あるいは、アルコールなどの液体燃料も使用可能である。

【0 0 6 7】

【発明の効果】

本発明は、固体電解質型燃料電池の燃料極として、触媒と、高い酸素イオン導電率を有する第 2 固体電解質とのサーメットを用いているので、S / C 比の小さい条件下で内部改質発電を行う場合であっても、カーボンによる被毒が起こらず、安定して発電することができるという効果がある。また、燃料極の触媒活性が向上し、固体電解質型燃料電池の発電性能が向上するという効果がある。さらに、内部改質発電を長時間行っても、燃料極の触媒活性の経時劣化が少なく、耐久性、信頼性に優れた固体電解質型燃料電池が得られるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 内部改質型 S O F C の発電反応の模式図である。

【図 2】 燃料極材料の異なる S O F C に、燃料として水素を供給した時の電流密度と過電圧の関係を示す図である。

【図 3】 燃料極材料の異なる SOFC に、燃料として S/C 比が 0.03 である加湿メタンを供給した時の電流密度と過電圧の関係を示す図である。

【図 4】 燃料極材料の異なる SOFC に、燃料として S/C 比が 0.25 である加湿メタンを供給した時の電流密度と過電圧の関係を示す図である。

【図 5】 燃料極材料の異なる SOFC の耐久試験の結果を示す図である。

【図 6】 Ni-8YSZ を燃料極に用いた SOFC に、燃料として S/C 比が 0.03 である加湿メタンを供給した時の過電圧の経時変化を示す図である。

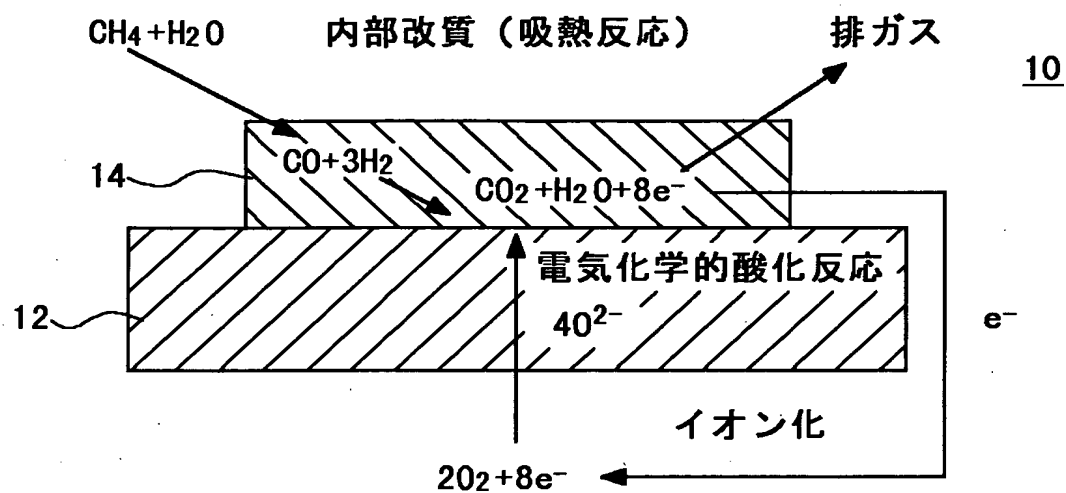
【図 7】 SOFC の概略構成図である。

【符号の説明】

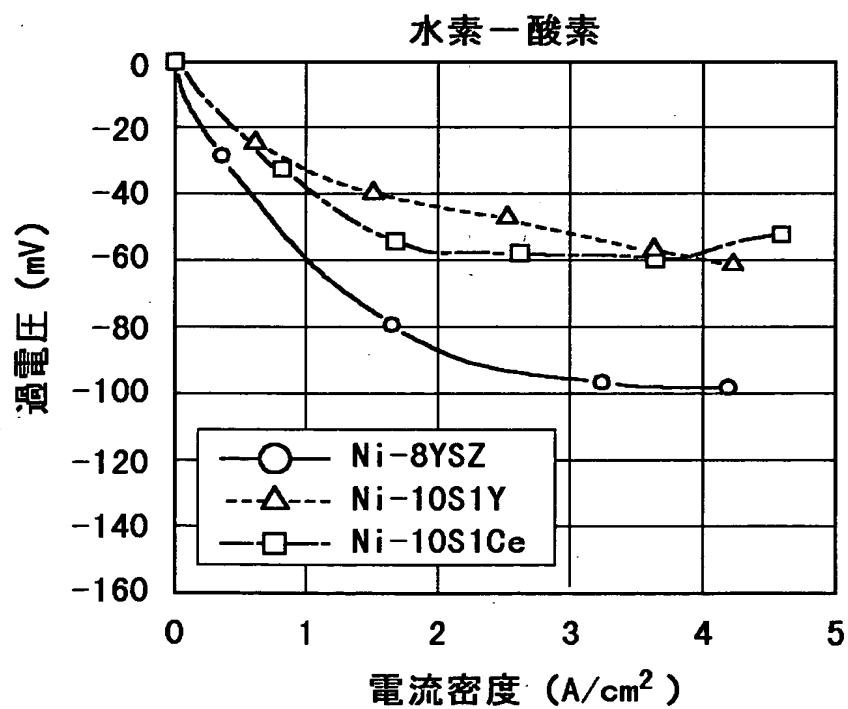
- 10 固体電解質型燃料電池 (SOFC)
- 12 酸素イオン伝導性固体電解質 (第 1 固体電解質)
- 14 燃料極
- 16 空気極
- 18 電解質電極接合体

【書類名】 図面

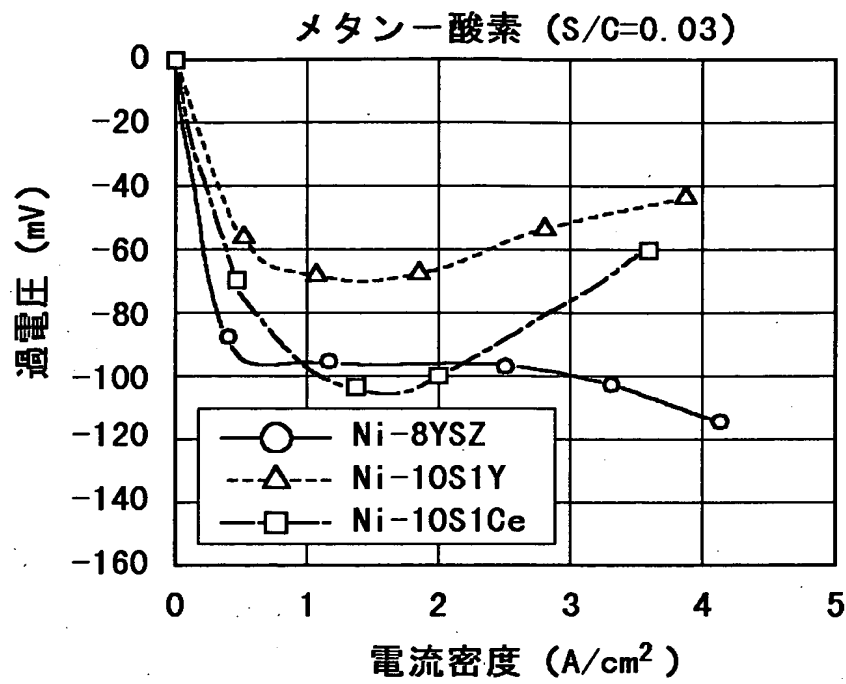
【図 1】



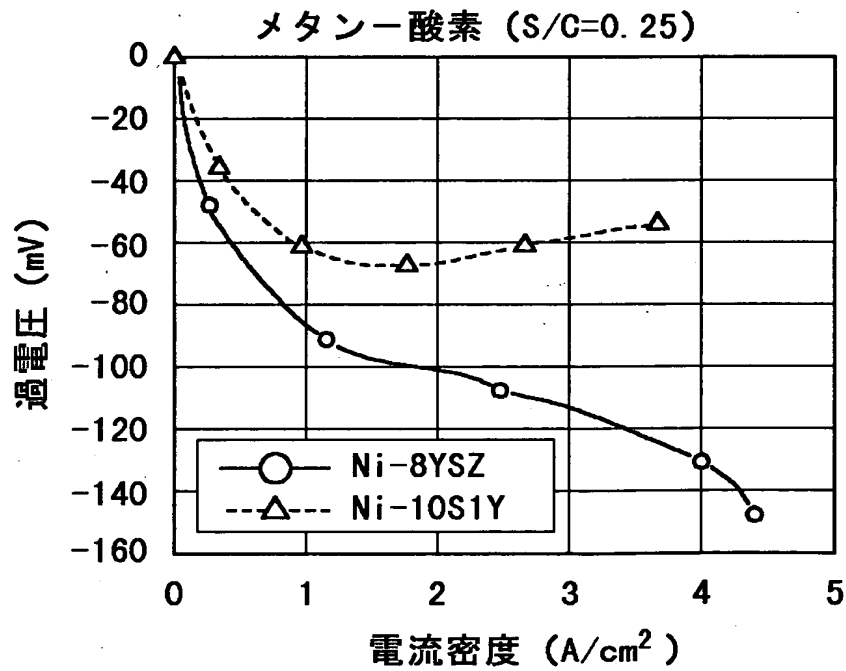
【圖 2】



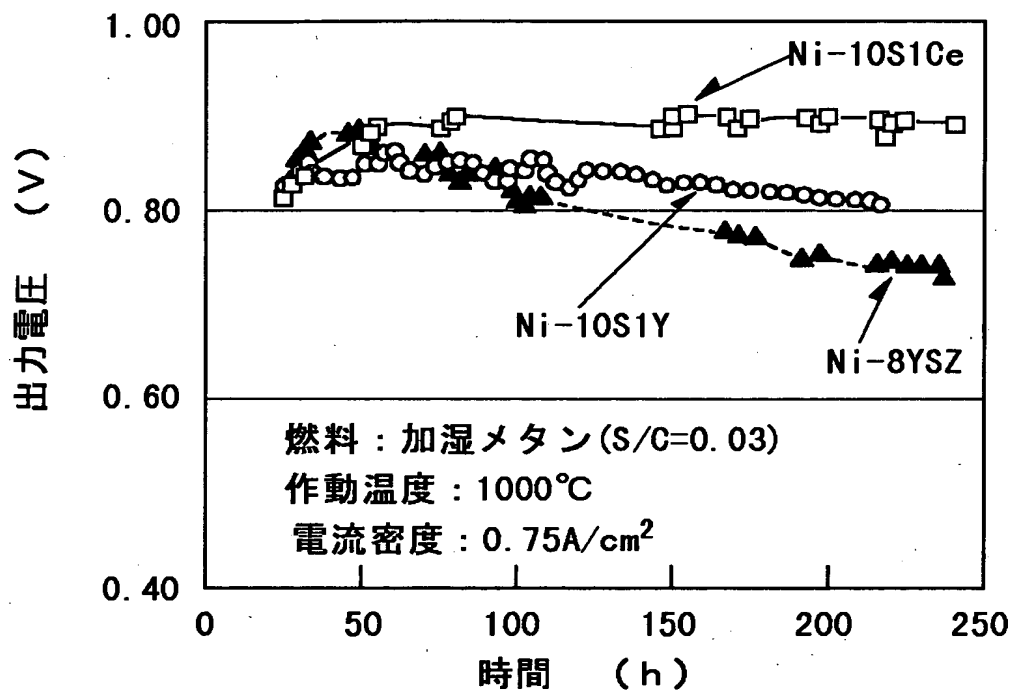
【図3】



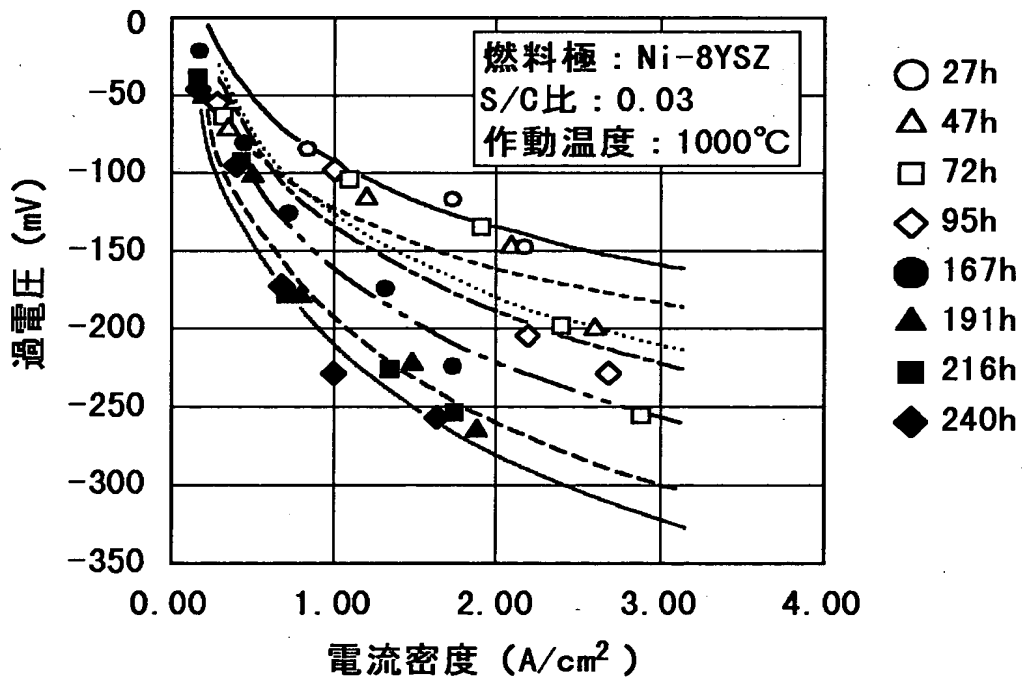
【図4】



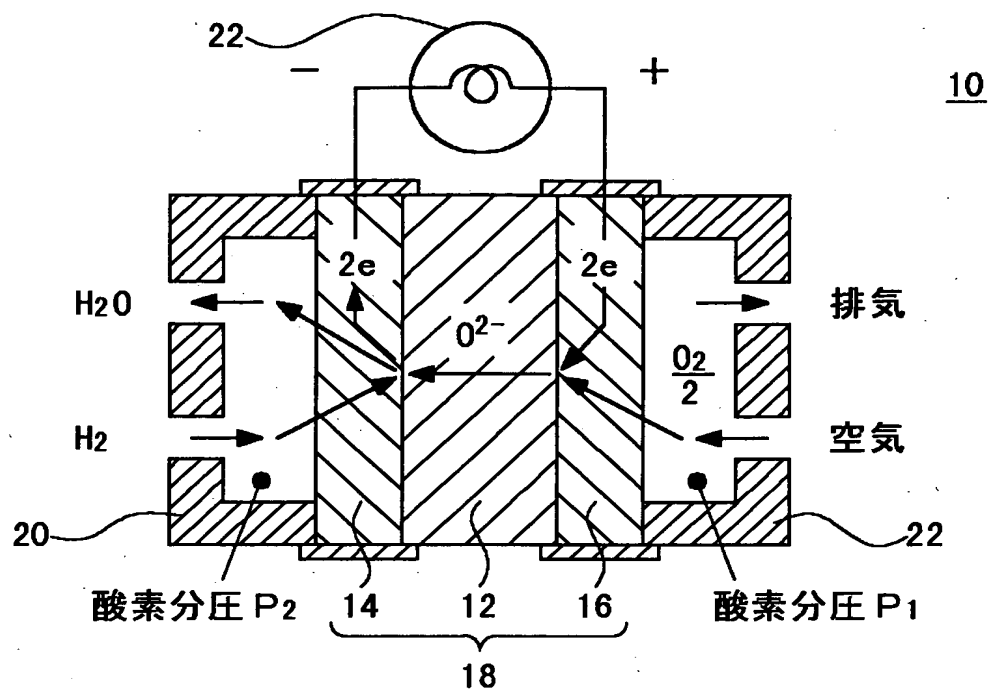
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料極の触媒活性が高く、また、S/C比の小さい条件下で内部改質を行った場合であっても、カーボンによる被毒が起こらず、さらに、内部改質の際に燃料極の経時劣化が少ない固体電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 酸素イオン導電性固体電解質 1 2 と、その両面に接合された燃料極 1 4 及び空気極 1 6 を備えた固体電解質型燃料電池 1 0 において、燃料極 1 4 として、触媒と、1 0 0 0℃における酸素イオン伝導率が 0. 2 S / c m 以上である第 2 固体電解質とのサーメットを用いる。具体的には、第 2 固体電解質は、9 ~ 1 2 m o l % のスカンジウムを含むスカンジウム安定化ジルコニア (S c S Z) が好ましい。また、第 2 固体電解質は、さらに、2 m o l % 以下のイットリウム又はセリウムを含む S c S Z であっても良い。また、第 2 固体電解質は、S c S Z と 2 w t % 以下のアルミナとの複合体であっても良い。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221834]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号
氏 名	東邦瓦斯株式会社